

JP406139560A

May 20, 1994  
MAGNETIC RECORDING MEDIUM

L10: 1 of 1

INVENTOR: MIYAZAKI, SHINJI  
TAKAI, MITSURU  
KOBAYASHI, KOJI  
APPLICANT: TDK CORP  
APPL NO: JP 04312640  
DATE FILED: Oct. 29, 1992  
INT-CL: G11B5/72; G11B5/66

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve durability to friction and still characteristics by subjecting the surface of a ferromagnetic metal film to plasma treatment with gaseous hydrogen and forming a diamond-like protective film on the treated surface.

CONSTITUTION: When a ferromagnetic metal film is formed on the surface of a nonmagnetic substrate to obtain a **magnetic recording medium**, the surface of this ferromagnetic metal film is subjected to **plasma treatment** with gaseous hydrogen and a **diamond-like** protective film is formed on the treated surface. This **diamond-like** protective film is made flexible by imparting a compsn. consisting of 60-70 atomic % carbon and 30-40 atomic % hydrogen to the film and wear resistance is improved. A lubrication layer is preferably formed on the protective film so as to improve lubricity. The diamond-like protective film may be formed by sputtering by glow discharge in Ar-H<SB>2</SB> with graphite as a target.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-139560

(43)公開日 平成6年(1994)5月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/72	7215-5D		
	5/66	7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-312640

(22)出願日 平成4年(1992)10月29日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 宮崎 真司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケイ株式会社内

(72)発明者 高井 充

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケイ株式会社内

(72)発明者 小林 康二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 特に耐久性を改善した磁気記録媒体に関する。

【構成】 非磁性基体の表面に強磁性金属膜を形成した磁気記録媒体において、前記強磁性金属膜の表面に水素ガスによるプラズマ処理を施し、その上にダイヤモンド状保護膜を形成したことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性基体の表面に強磁性金属膜を形成した磁気記録媒体において、前記強磁性金属膜の表面に水素ガスによるプラズマ処理を施し、その上にダイヤモンド状保護膜を形成したことを特徴とする、磁気記録媒体。

【請求項2】 ダイヤモンド状保護膜は炭素が60～70at%と水素が30～40at%である請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 ダイヤモンド状保護膜の上に更に潤滑層を設けたことを特徴とする、請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は強磁性金属膜を磁気記録層とする磁気記録媒体に関し、特に耐久性を改善した磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Co-Ni、Co-Crその他の強磁性金属膜を磁気記録層とする磁気記録媒体に関する技術は、ビデオ記録、デジタル記録等の高密度記録のため、あるいは記録再生装置の小型化、高性能化などのために従来から広く研究されており、また実用化されている。しかし、強磁性金属膜は一般に磁気ヘッド等の摺動部材との摩擦により摩耗し易いので、強磁性金属膜の表面に潤滑剤を塗布したり、潤滑剤層を設けたりして摩擦を減じるとか、あるいは硬質の保護膜を形成して耐摩耗性を上げることが提案されている。例えば、特開平2-132623号及び特開平3-224132号には、強磁性金属膜の表面にダイヤモンド状炭素よりなる保護膜を生成し、更にその上に潤滑剤層を設けることにより、耐久性並びに走行安定性を改善することが提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの文献に記載されたダイヤモンド状炭素を検討したところ、特開平2-132623号に記載されたものは炭素膜中の水素の濃度が3at%以下であり、また特開平3-224132号に記載されたものは炭素膜中の水素の濃度が15at%（30モル%）以下であり、比較的結晶性が高い硬質の膜であるために脆く、潤滑剤を併用しても耐摩耗性は十分でないことが分かった。強磁性金属膜への接着性を上げるために、従来ダイヤモンド状保護膜を形成する前に強磁性金属膜の表面を前処理することが提案されている。例えば、特開平3-114132号公報、特開平4-10214号、及び特開平4-44636号には、メタン、エタンのような低級炭化水素あるいは更にフッ素を含む炭化水素を強磁性金属膜の表面でプラズマ重合してプラズマ重合膜を形成することが提案されている。しかし比較例に示すようにプラズマ膜を介在させたのでは必ずしも十分な耐久性が得られない。他

の重要な問題は、プラズマ重合膜を介在させると、ダイヤモンド状保護膜の厚さに更にプラズマ重合膜の厚さが加算される結果スペーシングロスが増大することである。したがって、プラズマ重合膜のような中間層はできるだけ回避する必要がある。したがって本発明の目的は、ダイヤモンド状保護膜の強磁性金属膜への密着性を向上させることにより、磁気記録媒体のスチル特性等の耐摩耗性を上げることにある。本発明の他の目的は、ダイヤモンド状保護膜の柔軟性を向上してスチル特性等の耐摩耗性を上げることにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、非磁性基体の表面に強磁性金属膜を形成した磁気記録媒体において、前記強磁性金属膜の表面に水素ガスによるプラズマ処理を施し、その上にダイヤモンド状保護膜を形成したことを特徴とする。本発明は水素ガスによるプラズマ処理に加えて、更にダイヤモンド状保護膜として炭素が60～70at%と水素が30～40at%である組成を採用することにより、ダイヤモンド状保護膜を柔軟にすることにより耐摩耗性を向上させる。更に好ましくは、ダイヤモンド状保護膜の上に更に潤滑層を設けることにより潤滑性を向上させる。

【0005】本発明のダイヤモンド状保護膜は、例えば特開平2-132623号等に記載されているグラファイトをターゲットとしAr及びH<sub>2</sub>のグロー放電によるスパッタリング法、メタン、エタン、ブタン等の低分子量炭化水素のプラズマ蒸着とか、これらのガスをグロー放電でイオン化し、それを蒸着するイオン化蒸着法など、従来公知の任意の方法を用い、条件を適正に制御することにより製造できる。

【0006】ダイヤモンド状保護膜は、炭素が60～70at%と水素が30～40at%の組成が望ましい。ポリエチレンのようにC/H=0.5になると直鎖状であり、架橋構造を有しない。これに対し、この組成(C/H=0.5)からずれてくると架橋構造を有することになり膜強度が急激に上昇する。この場合、C/H=0.5では透明であるがC=60～70at%、H=30～40at%では膜が黒色化する。これはC-HのHが取れてC-C結合が多くなり同時にC=C結合も生成しているためである。これが架橋の進行を示すものである。そのため膜強度が上昇してセラミック並みの硬度を得る。

【0007】水素によるプラズマ処理は、排気した真空室に装入した強磁性金属膜を有する非磁性基体を真空度0.01～1Torr、水素の流量5～100SCCM、周波数0～13.5MHz～Hz、電力10～100W、パワー密度0.1～0.5W/cm<sup>2</sup>の条件でプラズマ処理して強磁性金属膜の表面を清浄化及び活性化する。

【0008】潤滑層としては脂肪酸、パーフルオロアル

3

キルカルボン酸、パーフルオロアルキルポリエーテル、高級アルコール、脂肪酸アミド等の潤滑剤、特にフッ素系のものが好ましい。

## 【0009】

【作用】本発明によると、強磁性金属膜とダイヤモンド状保護膜の密着性が向上し耐摩耗性、耐久性が向上する。また、形成されるダイヤモンド状保護膜は、比較的高い水素含有率を有する有機質に接近するので、保護膜の柔軟性が増し、強磁性金属膜への密着性が向上することにより耐久性が向上する。さらに、走行安定性に関しては潤滑層と併用することにより何ら問題は生じないことが分かった。

## 【0010】

【実施例の説明】以下、本発明の好ましい実施例を詳しく説明する。強磁性金属膜の材料としてはCo、Co-Ni、Co-Ti、Co-O、Co-Mo、Co-Ni-O、Co-Cr、Co-Cr-Ni等が使用できるが、特にCo-Ni（重量比で70～95対30～5）が好ましく、以下の実施例ではCo80重量-Ni20重量%のものを使用した。また、非磁性基体としては、ポリアミド、ポリエステル、等従来公知のアラスチック製支持体を使用できるが、以下の例ではポリエチレンテレフタレートを使用した。非磁性体の表面に強磁性金属膜を形成する方としては、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、などが使用できるが、以下の例では電子ビーム蒸着法によった。すなわち、真空中で、電子ビームにより、るつぼ内に収容したCo-Ni合金を照射して熔融させ、これを回転ドラムの面に沿って一定速度で移動している長尺のポリエチレンテレフタレートのフィルム上に蒸着した。得られた強磁性金属膜の表面に、水素プラズマによる前処理を施して表面をわずかに還元して活性化した。その上に、ダイヤモンド状膜を、CH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスをAFプラズマ化し、これをCo-Ni蒸着膜の表面に成膜した。

## 【0011】実施例1

ポリエチレンテレフタレートの表面にCo-Ni（80：20）を厚さ0.2μmに成膜した。次に、強磁性金属表面を水素プラズマにより次の条件で活性化した。

圧力：0.05 Torr

周波数：100 Hz

電力：50 W

その後、ダイヤモンド状保護膜を次の条件で厚さ100Åに成膜した。

4

原料：CH<sub>4</sub>：H<sub>2</sub> = 4：1

圧力：0.05 Torr

AF周波数：100 kHz

電力：90 W

得られたダイヤモンド状保護膜の水素含有率は30at%であった。更にCo-Ni層の表面に潤滑剤層としてパーフルオロアルキルポリエーテルを30Åの厚さに塗布した。

## 【0012】実施例2

10 実施例1において、ダイヤモンド膜の成膜条件を次のように変えた。得られたダイヤモンド状保護膜の水素含有率は35at%であった。

原料：CH<sub>4</sub>：H<sub>2</sub> = 2：1

圧力：0.05 Torr

AF周波数：100 kHz

電力：90 W

## 【0013】比較例1

20 実施例1においてダイヤモンド膜の成膜条件を次のように変えた。得られたダイヤモンド状保護膜の水素含有率は45at%であった。

原料：CH<sub>4</sub>：H<sub>2</sub> = 1：1

圧力：0.05 Torr

AF周波数：100 kHz

電力：90 W

## 【0014】比較例2

実施例1においてダイヤモンド膜の成膜条件を次のように変えた。得られたダイヤモンド状保護膜の水素含有率は20at%であった。

原料：CH<sub>4</sub>：H<sub>2</sub> = 1：0

30 圧力：0.05 Torr

AF周波数：100 kHz

電力：90 W

## 【0015】比較例3

実施例1において水素の代わりにアルゴンを使用し炭化水素プラズマ重合膜を100Åの厚さに形成した。

【0016】上記の実施例及び比較例の摩擦係数と耐久走行性であるスチル特性を測定したところ表1の通りであった。スチル特性は再生出力が2dB低下するまでの再生時間を示す。硬度は潤滑剤と塗布する前のダイヤモンド状保護膜のビッカース硬度を示す。耐久摩擦係数は200パス走行後の走行摩擦である。

## 【0017】

【表1】

例	引っ掻き強度	スチル (時間)	硬度 $\text{kg/mm}^2$
実施例1	0.20	150	1800
実施例2	0.24	130	1000
比較例1	0.39	8	500
比較例2	0.42	5	3000
比較例3	0.40	3	300

【0018】

【効果】水素プラズマ処理により、還元雰囲気となり活性化された基体上に製膜されたダイヤモンド状保護膜は\*

\*密着性が増し、耐久摩擦、スチル特性が著しく向上する。

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの文献に記載されたダイヤモンド状炭素を検討したところ、特開平2-132623号に記載されたものは炭素膜中の水素の濃度が3at%以下であり、また特開平3-224132号に記載されたものは炭素膜中の水素の濃度が15at% (7.5モル%)以下であり、比較的結晶性が高い硬質の膜であるために脆く、潤滑剤を併用しても耐摩耗性は十分でないことが分かった。強磁性金属膜への接着性を上げるために、従来ダイヤモンド状保護膜を形成する前に強磁性金属膜の表面を前処理することが提案されている。例えば、特開平3-114132号公報、特開平4-10214号、及び特開平4-44636号には、メタン、エタンのような低級炭化水素あるいは更にフッ素を含む炭化水素を強磁性金属膜の表面でプラズマ重合してプラズマ重合膜を形成することが提案されている。しかし比較例に示すようにプラズマ膜を介在させたのでは必ずしも十分な耐久性が得られない。他の重要な問題は、プラズマ重合膜を介在させると、ダイヤモンド状保護膜の厚さに更にプラズマ重合膜の厚さが加算される結果スペーシングロスが増大することである。したがって、プラズマ重合膜のような中間層はでき

るだけ回避する必要がある。したがって本発明の目的は、ダイヤモンド状保護膜の強磁性金属膜への密着性を向上させることにより、磁気記録媒体のスチル特性等の耐摩耗性を上げることにある。本発明の他の目的は、ダイヤモンド状保護膜の柔軟性を向上してスチル特性等の耐摩耗性を上げることにある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明のダイヤモンド状保護膜は、例えば特開平2-132623号等に記載されているグラファイトをターゲットとしAr及びH<sub>2</sub>のグロー放電によるスパッタリング法、メタン、エタン、ブタン等の低分子量炭化水素のプラズマ重合とか、これらのガスをグロー放電でイオン化し、それを蒸着するイオン化蒸着法など、従来公知の任意の方法を用い、条件を適正に制御することにより製造できる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【表1】

例	引っ張り強 度	スチル時間 (分)	硬度kg/mm <sup>2</sup>
実施例1	0.20	150	1800
実施例2	0.24	130	1000
比較例1	0.39	8	500
比較例2	0.42	5	3000
比較例3	0.40	3	300